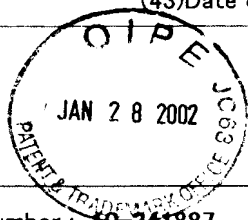


PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-077410

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.



H01L 21/3205

H01L 21/3065

H01L 21/316

H01L 21/768

(21)Application number : 10-241887

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1998

(72)Inventor : HAGIWARA YOSHIO

(54) FORMING METHOD OF MULTILAYER INTERCONNECTION STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lessen an interlayer insulating film in permittivity through a method, wherein a wiring groove or a via hole is provided in a silica interlayer insulating film of low permittivity by etching, and a resist mask is subjected to ashing by the use of oxygen gas plasma in an atmosphere of specific pressure, when conductor is filled in the wiring groove or the via hole.

SOLUTION: A silica interlayer insulating film of permittivity 3.5 or below is etched through a resist mask for the formation of a wiring groove or a via hole, and conductor is filled in the wiring groove through a damascene method to form a multilayer interconnection structure, wherein the resist mask is subjected to ashing by the use of hydrogen gas plasma in an atmosphere of pressure 0.01 to 30.0 Torr (preferably, 0.01 to 1.2 Torr). Organic or inorganic SOG(solution obtained by dissolving silicon compound into organic solvent) is used as the material of a silica interlayer insulating film, and a bond between Si and an organic group or between Si and a hydrogen group that forms the structure of a silica interlayer insulating film is hardly broken, so that the silica interlayer insulating film can be kept low in permittivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-77410
(P2000-77410A)

(43) 公開日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L	21/3205	H 0 1 L 21/88	K 5 F 0 0 4
	21/3065	21/316	P 5 F 0 3 3
	21/316	21/302	H 5 F 0 5 8
	21/768	21/90	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-241887

(22) 出願日 平成10年8月27日 (1998.8.27)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 萩原 嘉男

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100085257

弁理士 小山 有 (外1名)

Fターム(参考) 5F004 AA08 DA26 DB03 EB03

5F033 AA05 AA06 AA13 AA64 AA66

BA12 BA17 BA37 EA05 EA06

EA19 EA25 FA03

5F058 BD07 BF46 BH01 BH07 BH12

BJ02

(54) 【発明の名称】 多層配線構造の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 SOG膜のS₁原子と有機基(例えばCH₃基)やH基の結合がアッシング時に切れるのを抑制して誘電率を低く抑える。

【解決手段】 低誘電率の有機又は無機SOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてエッチングを行って配線溝を形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を例えば1.2 Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後配線溝にバリヤメタル形成後、Cuを電界メッキ法にて埋設して配線を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電率3.5以下のシリカ系層間絶縁膜にレジストマスクを介してエッチングを行って配線溝またはビアホールを形成し、この配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むようにした多層配線構造の形成方法において、前記レジストマスクに対し、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.01 Torr〜30.0 Torrの圧力雰囲気下で施すようにしたことを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の多層配線構造の形成方法

一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ (1)

(ただし、一般式(1)におけるRは炭素数1〜4のアルキル基、アリール基であり、R'は炭素数が1〜4のアルキル基であり、nは1〜2の整数である。)で表されるアルコキシシラン化合物から選ばれる少なくとも1種を含むアルコキシシラン化合物を有機溶剤中、酸触媒下で加水分解し、縮合反応して得られる化合物を含んでなる塗布液を塗布・焼成してなることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項5】 請求項4に記載の多層配線構造の形成方法において、前記塗布液は、テトラアルコキシシラン1モルに対しモノアルキルトリアルコキシシラン2乃至6モルを有機溶剤中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項6】 請求項4に記載の多層配線構造の形成方法において、前記塗布液は、シアルキルジアルコキシシラン1モルに対しテトラアルコキシシラン0.5乃至4モル及びモノアルキルトリアルコキシシラン0.5乃至4モルを有機溶剤中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項7】 請求項4に記載の多層配線構造の形成方法において、前記塗布液は、モノアルキルトリアルコキシシランから得られるラダー型加水分解縮合物を含んでなる塗布液であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項8】 請求項1または請求項2に記載の多層配線構造の形成方法において、前記シリカ系層間絶縁膜は、トリアルコキシシランの酸加水分解縮合生成物を含むアルキレングリコールシアルキルエーテルを溶媒とする溶液からなり、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定に際し、重量増加を示す塗布液を塗布・焼成してなることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多層配線構造の形成方法に関し、例えばタマシ法を利用した多層配線構造の形成方法に関する。

【0002】

＊法において、前記配線溝またはビアホールを形成した後、配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むタマシ法を利用したことを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の多層配線構造の形成方法において、前記シリカ系層間絶縁膜の炭素含有量は5〜25原子量%であることを特徴とする多層配線構造の形成方法。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3に記載の多層配線構造の形成方法において、前記シリカ系層間絶縁膜は、

【従来の技術】図1に一般的な多層配線構造の形成方法を示す。従来の多層配線構造の形成方法にあっては、先ず図1(a)に示すように、基板上にアルミニウム(A1)膜を形成し、この上にパターンを形成したレジストマスクを設け、RIE(リアクティブ・イオン・エッチング)にて同図(b)に示すようにアルミニウム(A1)膜をエッチングして下層配線を形成し、次いで、同図(c)に示すように、SOG(spin on glass: ケイ素化合物をアルコール等の有機溶剤に溶解させた塗布液)を塗布し、(図(c)ではA1配線上に直接SOG層を設けているが、必要に応じ、A1配線をとSOG層間にプラズマCVD法による層間絶縁膜を設けることもある)、次いで、同図(d)に示すようにエッチバックによって平坦化し、更に同図(e)に示すように平坦化した上にSOGを塗布し、同図(f)に示すように、このSOG膜に選択的エッチングにてビアホールを形成し、このビアホールにA1等を埋め込み、更に同図(g)に示すようにアルミニウム(A1)膜を形成し、前記と同様にして同図(h)に示すようにアルミニウム(A1)膜をエッチングして上層配線を形成し、同図(i)に示すように、SOGを塗布し、上層配線間をSOGで埋めることで多層配線構造を形成するようにしている。実際の多層配線は上記のようなエッチング技術を応用して、5層以上になっているものが多い。

【0003】半導体デバイスの高集積化についての要求は益々高まっており、ゲート長が0.15μm世代に突入しつつある。この場合の配線材料として、従来のA1に代り、Cuを用いた方が次のような点で半導体素子特性の向上が図れることが分っている。

【0004】CuはA1に比べEM(エレクトロマイグレーション)耐性に優れ、低抵抗のため配線抵抗による信号遅延を低減でき、高電流密度の使用が可能、即ち、許容電流密度を3倍以上も緩和でき、配線幅を微細化できる。

【0005】しかしながら、CuはA1に比べエッチングレートのコントロールが難しいことから、CuをエッチングしないでCuの多層配線を実現する方法として銅タマシ法(象眼)法が注目されている。

【0006】図2に基づいて銅タマシ法を説明する。

先ず、図2(a)に示すように、基板上にCVD法により形成される SiO_2 や SiOG などからなる層間絶縁膜を形成し、この上にパターンを形成したレジストマスクを設け、エッチングにて同図(b)に示すように、配線溝を形成し、次いで同図(c)に示すように、バリヤメタルを堆積せしめ、同図(d)に示すように、配線溝へCuを電界メッキなどによって埋め込んで下層配線を形成し、CMP(化学研磨)によるバリヤメタルとCuの研磨を行った後、同図(e)に示すように、この上に再び層間絶縁膜を形成する。以下同様にして、パターン形成したレジストマスクを介して層間絶縁膜を選択的にエッチングして、同図(f)に示すように、この層間絶縁膜にビアホールと上層配線用の溝を形成(デュアルダマシ)し、同図(g)に示すように、これらビアホールと上層配線用の溝にバリヤメタルを堆積せしめ、同図(h)に示すように、ビアホールと上層配線用の溝に電界メッキなどによってCuを埋め込んで上層配線を形成するようにしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、銅ダマシン法によって多層配線を形成する場合、ビアホールのアスペクト比(高さ/幅)を高めることが微細化において必須の要件となる。しかしながら、層間絶縁膜材としてCVDで形成される SiO_2 を用いた場合には、アスペクト比は精々2であり、満足できるものではない。また、微細化には層間絶縁膜の低誘電率化が必須であるが、該 SiO_2 の誘電率は $\epsilon=4.1$ と比較的高い。

【0008】そこで、誘電率の低い($\epsilon=3.5$ 以下)有機又は無機 SiOG の使用が検討されている。しかしながら、このような SiOG を用いて銅ダマシン法によって多層配線を形成しても、多層配線形成後は該 SiOG の誘電率が本来有する誘電率よりも高くなってしまふ。

【0009】また、層間絶縁膜材として有機 SiOG を用いた場合には、ポイズンドビア(poisoned via)と称する欠陥を生じやすい。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、例えば、銅ダマシン法を用いた多層配線形成後にあっては、有機 SiOG の場合には、 Si-CH_3 結合(CH_3 は一例)が切れて Si-OH となっており、無機 SiOG の場合には、 Si-H 結合が切れて Si-OH となっており、この層間絶縁膜の構造変化に起因して、 SiOG の誘電率が高くなっていることを知見し、この知見に基づいて本発明を成したものである。

【0011】即ち、特開平8-316228号公報には、無機 SiOG 膜に対し、40Pa以下の圧力でO、*

一般式 $\text{RnSi(OR}^1\text{)}_4 \dots \dots \dots (1)$

(ただし、一般式(1)におけるRは炭素数1~4のアルキル基、アリール基であり、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基であり、nは1~2の整数である。)

* イオンを主反応種としたアッシング処理を施すことで、無機 SiOG 膜の表面を緻密化して、後工程で熱処理或いは有機溶剤による処理を行っても Si-H 結合の切断を防ぎ、耐吸湿性を高める技術が開示されている。そこで、同様の処理を銅ダマシン法でのレジストマスクの剥離(アッシング)に適用した場合、有機 SiOG の場合には、 Si-CH_3 結合が切れず、無機 SiOG の場合には、 Si-H 結合が切れず、したかつて、 SiOG の本来の特性である低誘電率を維持できるのではないかとの想定の下に本発明を成したものである。

【0012】即ち、本発明に係る多層配線構造の形成方法は、誘電率3.5以下のシリカ系層間絶縁膜にレジストマスクを介してエッチングを行って配線溝またはビアホールを形成し、この配線溝またはビアホールに導電体を埋め込む多層配線構造の形成方法において、又はタマシン法を利用した多層配線構造の形成方法において、前記レジストマスクに対し、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.01Torr~30.0Torrの圧力雰囲気下で施すようにした。尚、好ましい導電体としては銀、金、アルミニウム、銅等を挙げることかでき、さらに好ましくは銅である。好ましい圧力範囲としては、0.01Torr~1.2Torrである。また、多層配線構造の形成方法としては、配線溝またはビアホールの内面にバリヤメタルを形成した後に、配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むタマシン法が好ましい。

【0013】前記シリカ系層間絶縁膜としては、誘電率3.5以下であることが必要である。このような膜が形成される塗布液として有機 SiOG 及び無機 SiOG が挙げられる。その有機 SiOG としては、例えば炭素含有量が5~25原子量%の有機 SiOG が適当で、好ましい炭素含有量としては8~20原子量%ある。ここで、炭素含有量とは有機 SiOG 中の有機基の割合を示す尺度であり、詳しくは、有機 SiOG 形成用塗布液を調製するアルコキシラン化合物の反応量から理論的に算出されるものであり、総元素の原子量合計に対する炭素原子量の割合である。炭素含有量が上記の範囲より小さいと有機成分が少なすぎ厚膜化できないし、また、クラックも生じやすくなる上、低誘電率という有機 SiOG 本来の長所を失う。また、多すぎるとバリヤメタル層との密着性不足が起り好ましくない。

【0014】上記炭素含有量を有する被膜を得るには、以下の式(1)で表されるアルコキシラン化合物から選ばれる少なくとも1種を含むアルコキシラン化合物を有機溶剤中、酸触媒下で加水分解し、縮合反応して得られる化合物を含んでなる塗布液が好ましい。

【0015】上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては

(イ) n=1の場合、モノメチルトリメトキシシラン、

モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシランなどのモノフェニルトリアルコキシシラン

(ロ) $n=2$ の場合、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシランなどのジアルキルシアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジフェニルジアルコキシシラン

が挙げられる。これらの(イ)及び(ロ)を少なくとも1種使用することが必要である。

【0016】所望によりこれら(イ)、(ロ)と共縮合させることのできる他の成分として、上記一般式(1)で表わされる化合物の $n=0$ の場合、すなわち、(ハ)テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン、等を用いることも有効である。これらの中で実用上好ましい化合物は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。

【0017】これらのアルコキシシラン化合物は、1種用いてもよいし、2種以上用いてもよい。具体的には、(イ)と(ハ)の2種を組み合わせた場合、若しくは(イ)と(ロ)と(ハ)の3種を組み合わせた場合(イ)単独の場合が好適である。その際の反応モル比は、(イ)と(ハ)の2種を組み合わせる場合、(ハ)テトラアルコキシシラン1モルに対し(イ)モノアルキルトリアルコキシシラン2～6モル、好ましくは2～4モルを有機溶媒中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液が下地層との密着性に優れ好ましい。

【0018】また、(イ)と(ロ)と(ハ)の3種を組み合わせる場合、(ロ)ジアルキルシアルコキシシラン1モルに対し(ハ)テトラアルコキシシラン0.5～4モル、好ましくは1.0～3.0モル及び(イ)モノアルキルトリアルコキシシラン0.5～4モル、好ましくは0.5～3.0モルを有機溶媒中、酸触媒下で反応させて得られる加水分解共縮合物を含んでなる塗布液が下地層との密着性に優れ好ましい。

【0019】また(イ)モノアルキルトリアルコキシシラン単独の場合は、ラダー型の加水分解縮合物が得られやすく、このラダー型は有機又は無機SOGの中で最も

低誘電率の膜を形成するため好ましい。加水分解物は完全加水分解物であってもよいし、部分加水分解物であってもよい。加水分解度は水の添加量により調整することができ、目的とする有機SOG被膜の特性により、適宜、水の添加量を調整すればよいが、一般には前記一般式で表されるアルコキシシラン化合物の合計量1モルに対し1.0～10.0倍モル、好ましくは1.5～8.0倍モルの割合で反応させることが望ましい。この範囲より少なすぎると加水分解度が低くなり、被膜形成が困難であるので好ましくない。また、多すぎるとゲル化を起こしやすく保存安定性が悪くなるので好ましくない。

【0020】また、酸触媒としては、従来慣用的に使用されている有機酸、無機酸いずれも使用できる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸が挙げられる。無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等の無機酸が挙げられる。

【0021】この場合、酸触媒を塗布液中の酸の濃度が、1～1,000ppm、好ましくは、5～500ppmの範囲になるように酸触媒を加えるか、又は酸と加える水を混合し酸水溶液として加えて、加水分解させる。加水分解反応は、通常5～100時間程度で完了する。また、室温から80℃を超えない加熱温度で、アルコキシシラン化合物を含む有機溶剤に酸触媒水溶液を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。このようにして加水分解したアルコキシシラン化合物は、縮合反応を生じ、その結果、被膜形成能を有することになる。

【0022】有機溶剤としては、従来慣用的に使用されている有機溶剤が使用できる。そのようなものとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのような多価アルコール誘導体、酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、1.0～3.0モル倍量の割合で用いられる。

【0023】一方、無機SOGとしては、トリアルコキ

10

20

30

40

50

シシランの酸加水分解縮合生成物を含有するアルキレングリコールジアルキルエーテルを溶媒とする溶液からなり、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定に際し、重量増加を示すものが低誘電率、耐クラック性に優れ好ましい。

【0024】上記無機SiO₂は、特開平9-137、121号公報記載のトリアルコキシシランをSiO₂換算で1〜5重量%の濃度でアルキレングリコールジアルキルエーテル中に溶解し、この溶液にトリアルコキシシラン1モル当り2.5〜3.0モルの水を加え、酸触媒の存在下で加水分解縮合した後、反応混合物中の反応により生成したアルコール含有量を1.5重量%以下に調整することにより得られる。

【0025】上記において、トリアルコキシシランの濃度をSiO₂換算で1〜5重量%としたのは、ラダー構造の層間絶縁膜が得られることによる。有機であるか無機であるかに拘らず、ラダー構造とすることで、前記したように緻密な膜が形成され誘電率は低いので好ましい。

【0026】上記トリアルコキシシランとしては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシラン、ジブトキシモノメトキシシラン、エトキシメトキシプロポキシシラン、モノエトキシジメトキシシラン、モノエトキシジプロポキシシラン、ブトキシエトキシプロポキシシラン、シメトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシモノプロポキシシラン、モノブトキシシメトキシシランなどを挙げることかできる。これらの中で実用上好ましい化合物は、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランであり、中でも特にトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

【0027】次に溶媒としては、保存安定性を高めるためにアルキレングリコールジアルキルエーテルを用いることが必要である。このものを用いることにより、低級アルコールを溶媒として用いた従来方法におけるトリアルコキシシランのH-Si基の分解反応や中間に生成するシラノールの水酸基がアルコキシ基に置換する反応を抑制することかでき、ゲル化を防止することかできる。

【0028】このアルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのアルキレングリコールの

ジアルキルエーテル類を挙げることができる。これらの中で好ましいのはエチレングリコール又はプロピレングリコールのジアルキルエーテル特にジメチルエーテルである。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。その使用量については、アルコキシシランの1モルに対し、10〜30モル倍量の割合で用いられる。

【0029】トリアルコキシシランの加水分解を行うための水は、トリアルコキシシラン1モルに対し2.5〜3.0モル、好ましくは2.8〜3.0モルの範囲内の量で用いることが加水分解度を高めるために、必要である。この範囲より少なすぎると保存安定性は高くなるものの、加水分解度が低くなり加水分解物中の有機基の含有量が多くなり、被膜形成時にカスの発生が起こるし、また、多すぎると保存安定性が悪くなる。

【0030】溶媒にアルコールを用いずアルキレングリコールジアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたとしてもアルコキシシランの加水分解においてはアルコキシ基に相当するアルコールが必ず生成してくるので、反応系からこの生成してくるアルコールを除去しなければならない。具体的には、アルコールを塗布液中1.5重量%以下、好ましくは0.8重量%以下まで除去しておくことが必要である。アルコール分が1.5重量%を超えて残存していると、H-Si基と生成したアルコールが反応し、R-O-Si基が生成し、クラック限界が低下するし、被膜形成時にカスが発生し、前記したトラブルの原因となる。

【0031】アルコールの除去方法としては、真空度30〜300mmHg、好ましくは50〜200mmHg、温度20〜50℃で2〜6時間減圧蒸留する方法が好適である。このようにして得られた塗布液は、溶媒除去後の被膜形成成分が熱重量測定(TG)に際し、重量増加を示すこと、及び赤外吸収スペクトルにおいて3000cm⁻¹にピークを有しないという点で特徴づけられる。従来の塗布液例えば特開平4-216827号公報記載の塗布液の場合は熱重量測定に際し、重量減少を示すし、赤外吸収スペクトルにおいて、3000cm⁻¹付近にピークを有し、残存アルコキシ基が存在していることを示している。

【0032】また、シリカ系層間絶縁膜の形成方法は、例えば、塗布液を半導体基板、ガラス基板、金属板、セラミックス基板などの基板上に、スピンナー法、ロールコーター法、浸漬引き上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法などで塗布し、溶媒を飛散させるために乾燥させ塗膜を形成する。次いで、250〜500℃の温度で焼成することにより形成される。

【0033】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

(実施例1)

塗布液の調製

テトラメトキシシラン246g(1.62モル)とモノメチルトリメトキシシラン440g(3.24モル)をプロピレングリコールモノプロピルエーテル332g(2.81モル)に溶解しかき混ぜた。次いで、純水277g(15.39モル)と硝酸24ppmを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下したのち、約5時間かき混ぜ、その後室温で5日間静置させて固形分濃度15重量%の溶液とした。

【0034】上記溶液を塗布液とし、この塗布液を基板上に塗布後400℃にて焼成して有機SOG膜を形成した。有機SOG被膜中の炭素含有量は次式より12.4原子量%であった。また、この有機SOG膜の誘電率を測定したところ3.5であった。

$$2C\% = [2(CH_3)_2SiO_{3/2} + SiO_2] \times 100$$

【0035】次いで、この有機SOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてエッチングを行って配線溝を形成し、その後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を1.2Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、その後配線溝にバリヤメタルを形成後のCuを電界メッキ法にて埋設して下層配線を形成した。

【0036】図3(a)は上記のアッシング処理時間を上の曲線から順にそれぞれ、60秒、45秒、30秒、15秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、この図から、本発明の場合にはSi-C結合が切れないことが分る。

【0037】一方、図3(b)は、エッチングを行って配線溝を形成するまでの条件は前記と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を30秒として、圧力を上の曲線から順にそれぞれ50Torr、40Torr、35Torr、30Torrに変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなるとSi-C結合が切れ、OH結合が生じることが分る。

【0038】(実施例2)

塗布液の調製

テトラメトキシシラン304.4g(2モル)とモノメチルトリメトキシシラン272.4g(2モル)とジメチルジメトキシシラン120.2g(1モル)とモノプロピルアルコール603.6g(8.21モル)に溶解しかき混ぜた。次いで、純水288.0g(16モル)と硝酸40ppmを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下したのち、約5時間かき混ぜ、その後室温で5日間静置させて固形分濃度16重量%の溶液とした。

【0039】上記溶液を塗布液とし、この塗布液を(実施例1)の下層配線の上に塗布後400℃にて焼成して有機SOG膜を形成した。有機SOG被膜中の炭素含有量は次式より14.5原子量%であった。また、この有機

SOG膜の誘電率を測定したところ3.0であった。

$$4C\% = [(CH_3)_2SiO_{3/2} + 2(CH_3SiO_{3/2}) + 2SiO_2] \times 100$$

【0040】次いで、この有機SOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてデュアルタマシ法にてビアホールと上層配線溝をエッチングして形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を1.0Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後ビアホール及び上層配線溝にバリヤメタルを形成後、Cuを電界メッキ法にて埋設して下層配線と電気的に接続される上層配線を形成した。

【0041】図4(a)は上記のアッシング処理時間を上の曲線から順にそれぞれ、60秒、45秒、30秒、15秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、この図から、本発明の場合にはSi-C結合が切れないことが分る。

【0042】一方、図4(b)は、エッチングを行ってビアホールと上層配線溝を形成するまでの条件は前記と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を30秒として圧力を上の曲線から順に、それぞれ50Torr、40Torr、35Torr、30Torrに変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなるとSi-C結合が切れ、OH結合が生じることが分る。

【0043】(実施例3)

塗布液の調製

モノメチルトリエトキシシランを酸触媒下、加水分解、縮合して得られたラター型加水分解縮合物をエタノールに溶解した固形分濃度10重量%の溶液を塗布液とした。この塗布液を(実施例1)の下層配線の上に塗布後400℃にて焼成して有機SOG膜を形成した。なお、この塗布液から形成される有機SOG被膜中の炭素含有量は次式より17.9原子量%であった。また、この有機SOG膜の誘電率を測定したところ2.8であった。

$$C\% = [(CH_3)_3SiO_{3/2}] \times 100$$

【0044】次いで、この有機SOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてデュアルタマシ法にてビアホールと上層配線溝をエッチングして形成し、この後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.8Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、この後ビアホール及び上層配線溝にバリヤメタル形成後、Cuを電界メッキ法にて埋設して下層配線と電気的に接続される上層配線を形成した。

【0045】図5(a)は上記のアッシング処理時間を上の曲線から順にそれぞれ、60秒、45秒、30秒、15秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、この図から、本発明の場合にはSi-C結合が切れないことが分る。

【0046】一方、図5(b)は、エッチングを行ってビアホール及び上層配線溝を形成するまでの条件は前記と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を20秒として圧力を4.0 Torr、3.5 Torr、3.0 Torr、0.01 Torrに変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなるとSi-C結合が切れ、OH結合が生じることが分る。

【0047】(実施例4)

塗布液の調製

SiO₂換算濃度3重量%のトリエトキシシラン73.9 g(0.45モル)をエチレングリコールジメチルエーテル799.0 g(8.87モル)に溶解し、かきまぜた。次いで、純水24.2 g(1.34モル)と濃硝酸5 ppmを混合したものを、ゆっくりかき混ぜながら滴下した後、約3時間かき混ぜ、その後室温で6日間静置させて溶液を得た。この溶液を120~140 mmHg、40°Cにおいて1時間減圧蒸留し、固形分濃度8重量%、エタノール濃度3重量%の塗布液を調製した。

【0048】上記塗布液を基板上に塗布後400°Cで焼成して無機SiOG膜を形成した。この無機SiOG膜の誘電率を測定したところ3.0であった。この無機SiOG膜にパターン化レジスト膜をマスクとしてエッチングを行って配線溝を形成し、その後、枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.5 Torrの圧力雰囲気下で施してレジスト膜を除去し、その後配線溝にバリヤメタルを形成後、Cuを電界メッキ法にて埋設して下層配線を形成した。

【0049】図6中の上段と下段のスペクトルは上記のアッシング処理時間を、120秒、未処理と異ならせた赤外線吸光スペクトルであり、この図から、本発明の場合にはSi-H結合が切れなことが分る。

【0050】一方、図6の中段のスペクトルは、エッチングを行って配線溝を形成するまでの条件は前記と同様とし、この後同じプラズマアッシング装置を用いてアッシング処理時間を120秒として、圧力を3.5 Torrに変えてアッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルであり、この図からアッシング時の圧力が高くなるとSi-H結合が切れ、OH結合が生じることが分る。

【0051】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、誘電率3.5以下のシリカ系層間絶縁膜にレジストマスクを介してエッチングを行って配線溝またはビアホールを形成し、この配線溝またはビアホールに導電体を埋め込むタマシ法を利用して多層配線構造を形成する際に、前記レジストマスクに対し、酸素ガスプラズマによるアッシング処理を0.01 Torr~3.0、0 Torr(好ましくは0.01 Torr~1.2 Torr)の圧力雰囲気下で施すようにしたので、シリカ系層間絶縁膜の構造をなすSiと有機基或いはSiと水素基との結合が切れ難くなり、低誘電率を維持できる。

【0052】また特に、有機SiOGを用いた場合にはSiと有機基との結合が切れ難くなることで、ポアソンドビアの発生も抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)~(i)は、一般的な多層配線構造の形成工程を説明した図。

【図2】(a)~(h)は、銅タマシ法による多層配線構造の形成工程を説明した図。

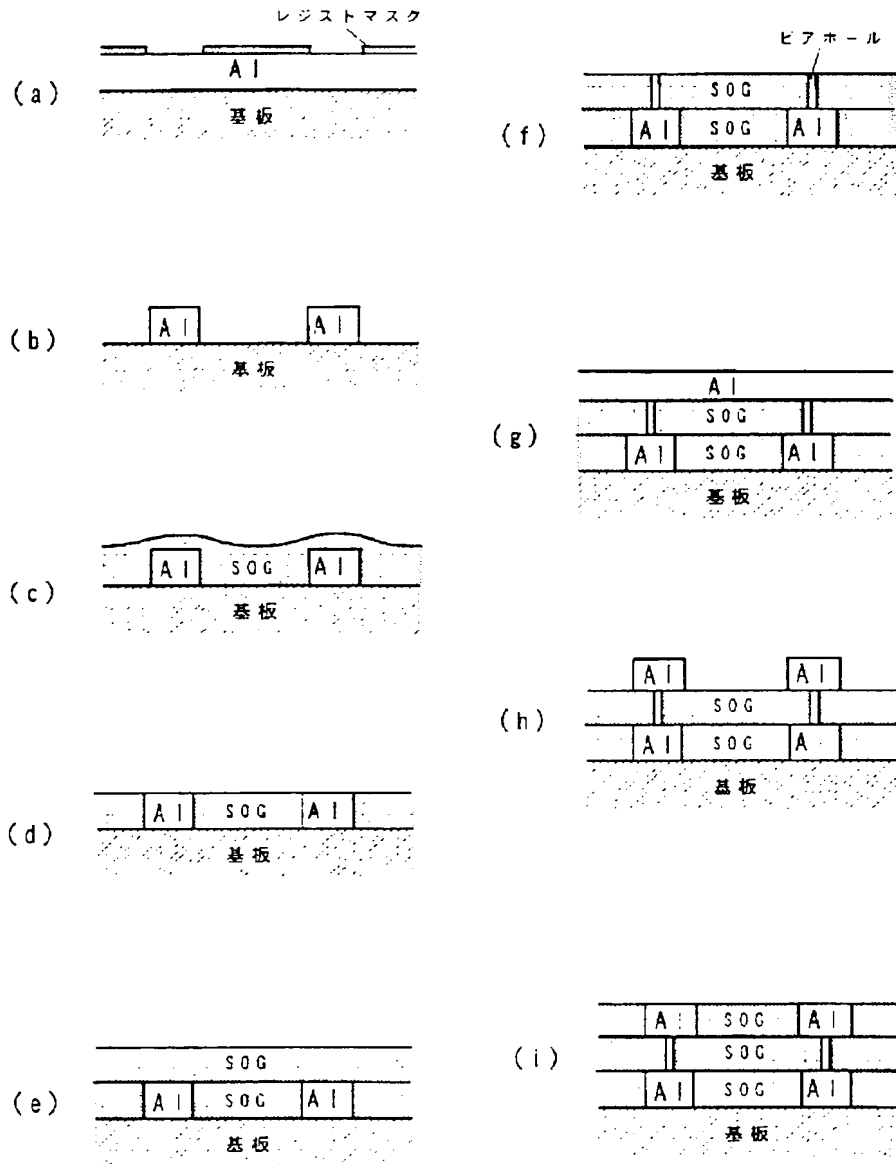
【図3】(a)は枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて雰囲気圧力を1.2 Torrとして所定時間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ、(b)は同じプラズマアッシング装置を用いて、所定圧力において30秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

【図4】(a)は枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて雰囲気圧力を1.0 Torrとして所定時間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ、(b)は同じプラズマアッシング装置を用いて所定圧力において、30秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

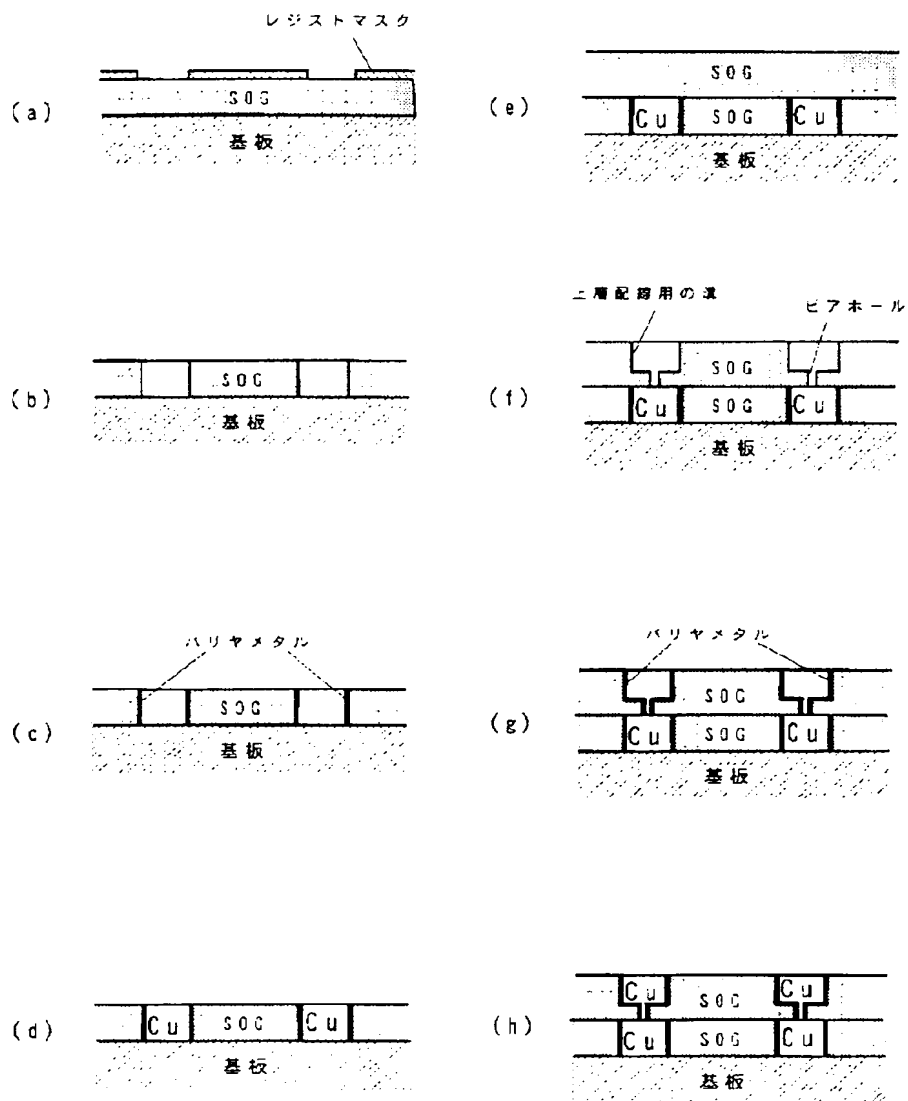
【図5】(a)は枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて雰囲気圧力を0.5 Torrとして所定時間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ、(b)は同じプラズマアッシング装置を用いて所定圧力において20秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

【図6】枚葉式ダウンストリーム型のプラズマアッシング装置を用いて所定圧力において120秒間アッシング処理した場合の赤外線吸光スペクトルのグラフ。

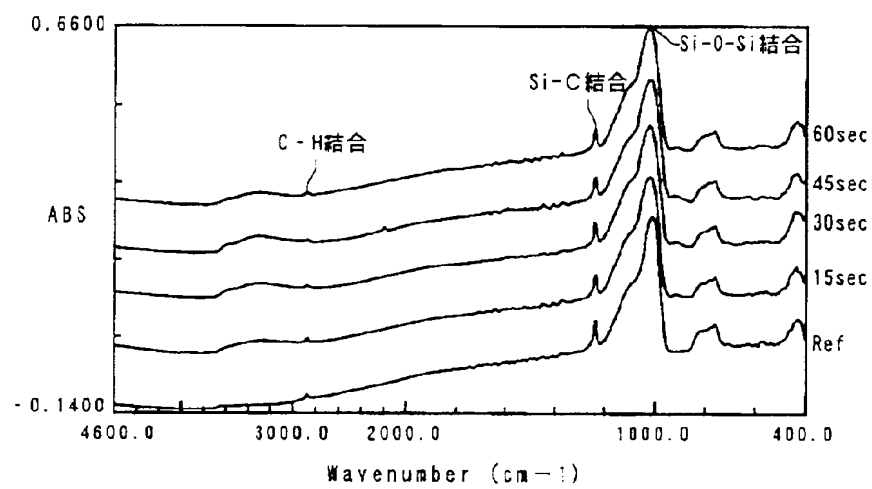
【図1】



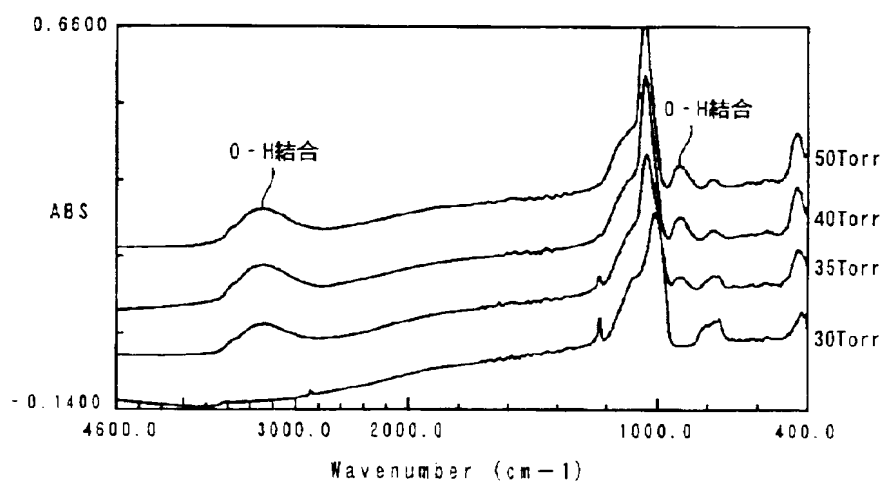
【図2】



【図3】

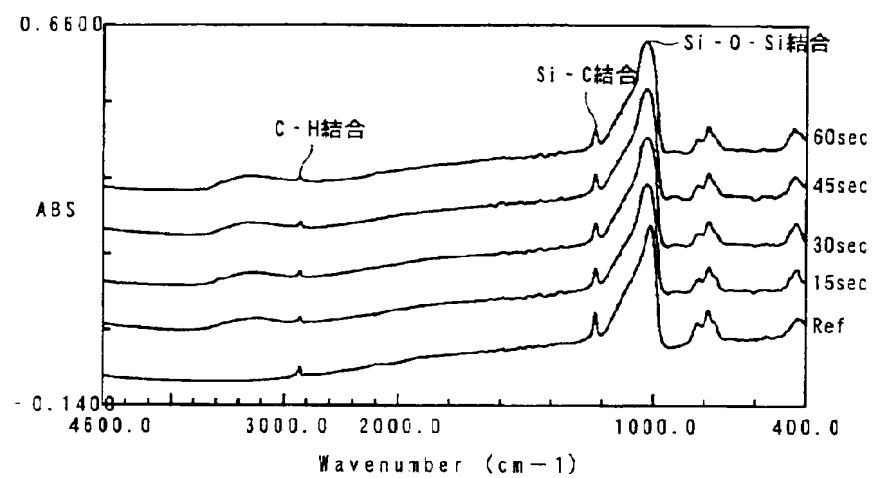


(a)

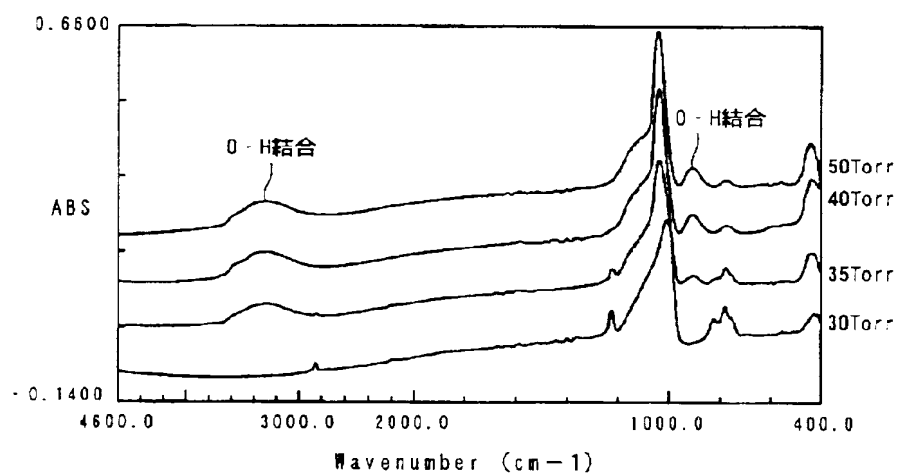


(b)

【図4】

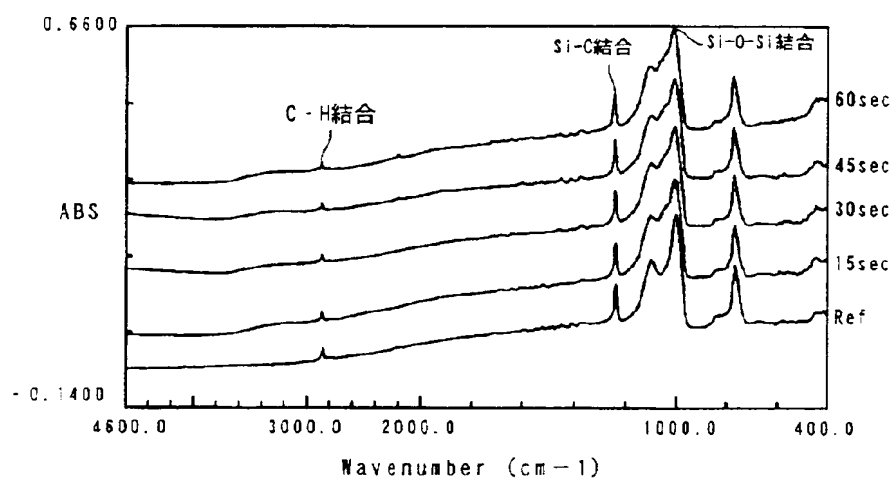


(a)

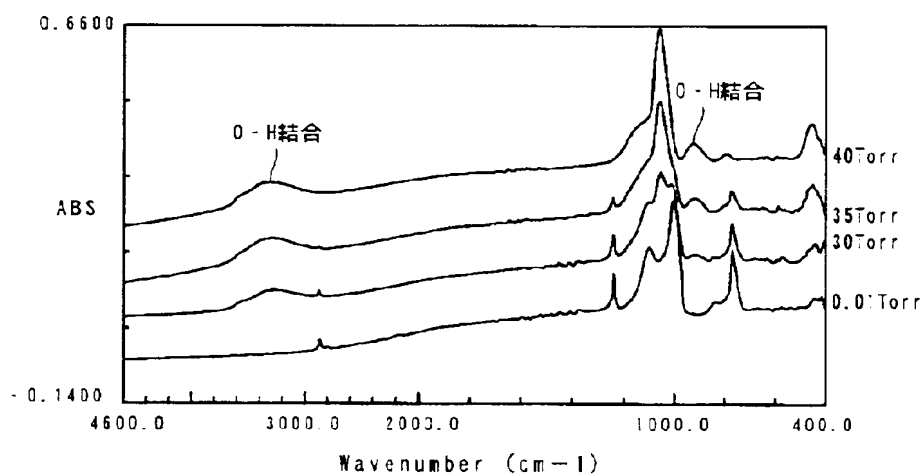


(b)

【図5】



(a)



(b)

【図6】

